



(19) RU (11) 2095836 (13) C1

(51) 6 G 02 B 5/23, B 01 J 13/14

Комитет Российской Федерации
по патентам и товарным знакам

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ
к патенту Российской Федерации

1

(21) 95112858/28 (22) 20.07.95
 (46) 10.11.97 Бюл. № 31
 (72) Шевченко А.Б., Бирюкова Л.А., Пан-
 цырный В.И., Кудрявцев В.Ф., Поротиков
 Н.В., Щеголькова А.Л.
 (71) (73) Войсковая часть 33825
 (56) US, патент. 4931220, кл. G 02 B 5/23,
 1990.
 (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКАП-
 СУЛ С ОРГАНИЧЕСКИМ ФОТОХРОМ-
 НЫМ СОЕДИНЕНИЕМ В ПОЛИМЕРНОЙ
 МАТРИЦЕ
 (57) Использование: для изготовления ма-
 териалов с обратимыми изменениями спек-
 тральных характеристик под действием
 света. Сущность изобретения: жидкую фо-

2

тохромную композицию готовят путем рас-
 творения фотохромного соединения в смеси
 полифункциональных олигоэфиракрилатов с
 инициатором, которую эмульгируют в вод-
 ном растворе аммонийной соли сополимера
 бутилакрилата и метакриловой кислоты, в
 эмульсию вводят водный раствор мелами-
 ноформальдегидной смолы и поливинилово-
 го спирта, а затем одновременно с
 формированием на поверхности частиц фо-
 тохромной композиции пространственно
 сплошных полимерных оболочек проводят
 двухступенчатую радикальную полимериза-
 цию ядер микрокапсул при $68 \pm 2^\circ\text{C}$ в тече-
 ние 3,5 - 4 ч и при $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 6 - 6,5 ч.

RU

2095836

C1

C1

2095836

RU

Изобретение относится к способам получения частиц, содержащих фотохромные соединения, на основе которых изготавливают материалы, используемые в системах регистрации и обработки оптической информации, голограмм, для камуфляжа и декоративного оформления, в термоиндикаторных устройствах, а также в других областях науки и техники.

Основной областью применения предлагаемого технического решения является производство печатных красок для деловых и ценных бумаг, обладающих фотохромизмом. Под фотохромизмом понимают обратимое превращение вещества из одного состояния в другое, происходящее под действием света и сопровождающееся появлением или изменением поглощения в видимой области спектра. По наличию фотохромизма типографских печатных красок судят о подлинности ценных бумаг.

Известны жидкофазные и твердые фотохромные материалы (ФХМ). Способы получения жидкофазных ФХМ основаны на растворении фотохромных соединений в органических растворителях или в маслах, эмульгировании раствора в дисперсионной среде и капсулировании микрокапель в полимерные оболочки.

В патенте предложены способы изготовления как жидкофазных капсулированных ФХС, так и фотохромных частиц в полимерной матрице, не содержащих защитных оболочек.

Наиболее близок к предлагаемому решению способ получения сплошных полимерных частиц, содержащих фотохромный пигмент.

Фотохромный пигмент растворяют в полифункциональном акриловом мономере и проводят полимеризацию суспензионным методом. Получаемые частицы измельчают до необходимой степени дисперсности в шаровых мельницах. Для получения ФХМ их вместе со связующим наносят на различные подложки.

Необходимо отметить, что жидкофазные фотохромные частицы в виде капсул, полученные по существующим способам, неустойчивы к воздействию кислородсодержащих группировок. При введении частиц в печатную краску на основе олифы образующиеся в процессе ее окислительной полимеризации пероксидные соединения постепенно диффундируют сквозь оболочку в микрокапсулы, взаимодействуют с фотохромным соединением (ФХС), разрушая его. В результате ФХМ утрачивает свои свойства.

Твердофазные частицы неоднородны по размеру и имеют высокую степень абразивности, что снижает тиражеустойчивость печатных форм. Кроме этого, такие фотохромные частицы обладают низкой совместимостью со связующими печатных красок, в частности, с олифой.

Отмеченные недостатки не позволяют применять в производстве ценных бумаг перечисленные фотохромные материалы для защиты печатных красок на масляных связующих.

Необходимость в разработке способа получения фотохромных частиц, не имеющих отмеченных выше недостатков, возникла в связи с потребностью в оригинальной и сложной по отношению к воспроизведению защите ценных бумаг. Примером такой защиты могут служить типографские краски с фотохромным эффектом, которыми выполнено печатное изображение на ценных бумагах.

Положительный результат достигается тем, что в предлагаемом техническом решении фотохромные частицы получают путем растворения фотохромного соединения в смеси полифункциональных олигоэфиракрилатов с инициатором радикальной полимеризации, эмульгированием в водном растворе аммонийной соли сополимера бутилакрилата и метакриловой кислоты, введением в эмульсию водного раствора меламиноформальдегидной смолы и поливинилового спирта, формированием на поверхности образованных жидких микрокапелек пространственно сплитых оболочек с одновременным отверждением содержимого сформированных микрокапсул в две стадии: при $68 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 3,5 - 4 ч и при $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 6-6,5 ч.

Данным способом получают твердые фотохромные частицы в полимерной матрице, заключенные в оболочку (микрокапсулы). В результате достигают высокой степени однородности частицы по размерам (диаметр частиц колеблется от 3 до 5 мкм) и форме (правильная сферическая).

Оболочка микрокапсулы и ее отверженное полимерное ядро препятствуют разрушению фотохромного соединения под действием пероксидных соединений, образующихся при окислительной полимеризации масляных связующих печатных красок. Одновременно полимерная оболочка обеспечивает (за счет физико-химического средства) совместимость микрокапсул со связующим, что позволяет получить высоконаполненные красочные системы с низкой степенью абразивности.

Таким образом, получаемые согласно предлагаемому способу микрокапсулы позволяют изготавливать качественные, с повышенной степенью надежности против подделки, защитные краски с фотохромным эффектом, который служит критерием для заключения о подлинности ценных бумаг.

Для подтверждения возможность осуществления изобретения приготовили следующие растворы:

| | |
|---|------|
| Раствор 1, г | |
| диметилакрилатэтиленгликоля (ДМЭГ) | 21,0 |
| ω -метакрилоилокси- ω -метакрилоилолиго(оксиэтилен), ТГМ-3 | 9,0 |
| фотохромное соединение 6-нитро-1,3,3- trimетилстирол-(2Н-1-бензпиран)-2,2-индолин пероксид бензоила | 0,3 |
| | 0,15 |

| | |
|---|------|
| Раствор 2, г | |
| аммонийная соль редкосшитого сополимера бутилакрилата и метакриловой кислоты (10 мас.% водная паста "Лакрис 3132 А" ТУ 6-01-2-674-83) | 10,0 |
| полиэтиленгликоль ПЭГ - 200 | 5,0 |
| ортоборная кислота | 2,0 |
| мочевина | 6,0 |
| вода (дист.) | 77,0 |

| | |
|--|------|
| Раствор 3, г | |
| 2,5 мас.% водный солянокислый раствор меламиноформальдегидной смолы М = 300/76 (рН = 1,42) | 90,0 |
| 5 мас.% водный раствор поливинилового спирта М = 3000 | 26,6 |
| дигидрофосфат натрия (NaH ₂ PO ₄) | 4,0 |

В водный раствор 2 - 62,8 г эмульгировали 30 г раствора 1 с помощью мешалки лопастного типа со скоростью вращения лопастей 10000 об/мин при 25°C в течение 15 мин до получения тонкодисперсной эмульсии типа масло/вода. Средний диаметр частиц эмульсии составлял 8 - 10 мкм.

Контроль осуществляли методом оптической микроскопии (измерительный микроскоп МБС-10). Для эффективного перемешивания в систему вводили смачиватель ОП-7 в количестве 0,2 г. Эмульсия самопроизвольно разогревалась до 45°C. Скорость вращения мешалки снижали до 2500 об/мин, повышали температуру смеси до 65°C и добавляли 57,2 г раствора 3 предварительно нагретого до 60°C. Вязкость смеси заметно возрастила. Через 15 мин в эмульгированную смесь приливали 120 г дистилированной воды с целью снижения

вязкости и обеспечения эффективного перемешивания. Полученная эмульсия имела рН = 3,5. Средний диаметр образовавшихся дисперсных частиц (микрокапсул) составлял 4 мкм. Дальнейшее перемешивание осуществляли при 68°C, следя за тем, чтобы температура выше указанной не повышалась из-за протекания экзотермической реакции полимеризации ДМЭГ и ТГМ-3.

Через 30 мин после введения в систему воды поднимали рН среды до рН = 5 с помощью 10 мас.% водного раствора KOH. При этом изменялся цвет дисперсии микрокапсул от слабо-розового до красно-кирпичного. Продолжали перемешивание реакционной смеси и через 1 ч повышали рН среды до рН = 7,5. Окраска дисперсии приобрела оранжевый цвет. Через 30 мин снова повышали рН до значения рН = 9,5 (цвет дисперсии становился светло-желтым). Перемешивание продолжали до суммарного времени 5 ч, постоянно поддерживая температуру 68°C и рН = 9,5. Затем перемешивание прекращали, а реакционную смесь нагревали до 80°C и выдерживали при этой температуре в течение 6 ч. При этом рН дисперсии становилась нейтральной, а ее цвет изменялся от светло-желтого до розового.

В результате получали дисперсию микрокапсул с отверженным ядром, содержащим фотохромное соединение в виде твердого раствора в полимерной матрице. Средний размер частиц составил 4 мкм.

Дисперсию отфильтровывали и получали на бумажном фильтре низкой плотности розовый осадок микрокапсул с оболочкой, из пространственно спицовых меламиноформальдегидной смолы, акрилового сополимера и поливинилового спирта. Осадок сушили в термощкафу при 40°C в течение 1 ч и использовали для приготовления типографской печатной краски с фотохромным эффектом.

На основе полученных микрокапсул были изготовлены два вида печатных красок следующих составов, г:

Розового цвета

| | |
|--------------------|----|
| глифталевая олифа | 20 |
| эмульгатор (ОП-10) | 1 |
| сиккатив | 1 |
| микрокапсулы с ФХС | 10 |

Голубого цвета

| | |
|--|-----|
| глифталевая олифа | 20 |
| эмульгатор (ОП-10) | 1 |
| сиккатив | 1 |
| пигмент фталоцианиновый синий (затерт на диоктилфталате 1:2) | 0,2 |

микрокапсулы с ФХС

Согласно приведенным рецептурам взвешивали исходные компоненты, тщательно их перемешивали и дважды перетирали на краскотерке. Полученными красками на пробопечатном устройстве (JGT, Англия), имитирующем типографский способ печати, изготавлили красочные оттиски розового и голубого цвета на офсетной бумаге. Сушку оттисков проводили ИК-лампами накаливания.

При действии фильтрованного УФ-света с длиной волны $\lambda = 365$ нм в течение 1 - 3 мин окраска розового оттиска становилась малиновой, а голубого - фиолетовой. При этом интенсивность люминесценции в видимой области как одного, так и другого оттисков постепенно возрастала (увеличивалась в 7 - 8 раз по сравнению с первоначальной) и приобретала ярко-красный цвет. Облучение оттисков и визуальное наблюдение изменения люминесценции осуществляли с помощью ртутно-кварцевой лампы высокого давления "Napavia LTD

Slough" (Великобритания). Цвет образцов до и после облучения определяли путем сравнения с цветовыми шкалами методом экспертных оценок.

При выдержке оттисков на дневном свете до 10 мин или облучении ИК-лампами в течение 30 с. их первоначальные оптические характеристики восстанавливались.

Количество циклов изменения оптических свойств печатных красок с их восстановлением зависит от химической структуры используемого фотохромного соединения. Для указанного в примере фотохрома количество циклов равняется 500.

Таким образом, использование предлагаемого способа получения микрокапсул с фотохромным соединением в полимерной матрице позволяет изготовить защитные печатные краски, обладающие явлением фотохромизма, что обеспечивает по сравнению с известными средствами более высокую надежность ценных бумаг по отношению к подделке.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения микрокапсул с органическим фотохромным соединением в полимерной матрице, включающий операции приготовления жидкой фотохромной композиции, ее эмульгирования в дисперсионной среде, формирования вокруг частиц дисперсионной фазы полимерных оболочек и выделения готовых микрокапсул, отличающийся тем, что композицию готовят путем растворения фотохромного соединения в смеси полифункциональных олигоэфиракрилатов с инициатором, которую эмульгируют в водном растворе аммонийной соли сополимера

бутилакрилата и метакриловой кислоты, в эмульсию вводят водный раствор меламиноформальдегидной смолы и поливинилового спирта, а затем одновременно с формированием на поверхности частиц фотохромной композиции пространственно сплитых полимерных оболочек проводят двухступенчатую радикальную полимеризацию ядер микрокапсул при $(68 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 3,5 - 4,0 ч и при $80 (\pm 2)^\circ\text{C}$ - 6,0 - 6,5 ч.

Заказ *ЧЧн*
ВНИИПИ, Рег. ЛР № 040720
113834, ГСП, Москва, Раушская наб. 4/5

121873, Москва, Бережковская наб., 24 стр. 2.
Производственное предприятие «Патент»